

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-202075

(43)Date of publication of application : 22.07.1992

---

(51)Int.Cl.

C04B 41/87

C04B 41/45

---

(21)Application number : 02-334228

(71)Applicant : SUMITOMO ELECTRIC IND LTD

(22)Date of filing : 30.11.1990

(72)Inventor : OMORI NAOYA

NOMURA TOSHIO

---

## (54) PRODUCTION OF DIAMOND COATED HARD MATERIAL

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To enhance adhesive strength by immersing an Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-based sintered body in an aq. inorg. acid soln. and/or an aq. alkali soln. each having a prescribed concn. or above, or bringing the surface of the sintered body into contact with molten NaOH and then carrying out coating with a diamond layer.

**CONSTITUTION:** A substrate made of an Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-based sintered body, e.g., consisting of 4 wt.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 4wt.% ZrO<sub>2</sub>, 3wt.% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and the balance Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> is immersed in an aq. soln. of hydrofluoric acid or fluoronitric acid having ≥5wt.% concn. or an aq. soln. of other inorg. acid or alkali having ≥10wt.% concn. at about 50°C for about 10min, or the surface of the substrate is brought into contact with NaOH melted by heating at 600°C for about 2min. The substrate may be immersed in the acid and alkali solns. in order. A coating layer of diamond or diamondlike carbon having 0.1-200μm thickness is then formed by microwave plasma CVD or other method.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 04202075  
PUBLICATION DATE : 22-07-92

APPLICATION DATE : 30-11-90  
APPLICATION NUMBER : 02334228

APPLICANT : SUMITOMO ELECTRIC IND LTD;

INVENTOR : NOMURA TOSHIO;

INT.CL. : C04B 41/87 C04B 41/45

TITLE : PRODUCTION OF DIAMOND COATED HARD MATERIAL

ABSTRACT : PURPOSE: To enhance adhesive strength by immersing an  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -based sintered body in an aq. inorg. acid soln. and/or an aq. alkali soln. each having a prescribed concn. or above, or bringing the surface of the sintered body into contact with molten NaOH and then carrying out coating with a diamond layer.

CONSTITUTION: A substrate made of an  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -based sintered body, e.g., consisting of 4 wt.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 4wt.%  $\text{ZrO}_2$ , 3wt.%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  and the balance  $\text{Si}_3\text{N}_4$  is immersed in an aq. soln. of hydrofluoric acid or fluoronitric acid having  $\geq 5\text{wt.}\%$  concn. or an aq. soln. of other inorg. acid or alkali having  $\geq 10\text{wt.}\%$  concn. at about  $50^\circ\text{C}$  for about 10min, or the surface of the substrate is brought into contact with NaOH melted by heating at  $600^\circ\text{C}$  for about 2min. The substrate may be immersed in the acid and alkali solns. in order. A coating layer of diamond or diamondlike carbon having 0.1-200 $\mu\text{m}$  thickness is then formed by microwave plasma CVD or other method.

COPYRIGHT: (C)1992,JPO&Japio

RECEIVED

AUG 20 2001

TC 1700

8/5 425

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平4-202075

⑮ Int. Cl.<sup>5</sup>

C 04 B 41/87  
41/45

識別記号

H

庁内整理番号

8821-4G  
7202-4G

⑬ 公開 平成4年(1992)7月22日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全4頁)

⑭ 発明の名称 ダイヤモンド被覆硬質材料の製造方法

⑰ 特 願 平2-334228

⑱ 出 願 平2(1990)11月30日

⑲ 発 明 者 大 森 直 也 兵庫県伊丹市昆陽北1丁目1番1号 住友電気工業株式会社伊丹製作所内

⑲ 発 明 者 野 村 俊 雄 兵庫県伊丹市昆陽北1丁目1番1号 住友電気工業株式会社伊丹製作所内

⑳ 出 願 人 住友電気工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

㉑ 代 理 人 弁理士 中村 勝成 外1名

# 明 細 書

1. 発明の名称 ダイヤモンド被覆硬質材料の製造方法

## 2. 特許請求の範囲

- (1) 窒化ケイ素を主成分とする焼結体からなる基材の表面にダイヤモンド又はダイヤモンド状カーボンの被覆層を形成するダイヤモンド被覆硬質材料の製造方法において、前記基材の表面を5重量%以上のフッ酸又はフッ硝酸の水溶液、10重量%以上の前記酸以外の酸又はアルカリの水溶液、若しくは熔融水酸化ナトリウムに浸漬若しくは接触させた後、該表面に前記被覆層を形成することを特徴とする前記ダイヤモンド被覆硬質材料の製造方法。
- (2) 前記基材の表面を、前記いずれかの酸の水溶液と、アルカリの水溶液又は熔融水酸化ナトリウムとに、順番に浸漬又は接触させることを特徴とする、請求項(1)記載のダイヤモンド被覆硬質材料の製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、接着強度に優れたダイヤモンド被覆層を有するダイヤモンド被覆硬質材料の製造方法に関する。

(従来の技術)

超硬合金やセラミックス焼結体の基材表面に、PVD法やCVD法によりTi、Hf、Zrの炭化物、窒化物又は炭窒化物、若しくはAlの酸化物等の硬質被覆層を単層又は複層に形成した表面被覆硬質材料が、切削工具や耐摩工具を始め、各種の機械用部品又は装飾品として広く利用されている。

最近では、これら表面被覆硬質材料の被覆層として、硬度が極めて高く、化学的に安定であり、高い熱伝導率や音波伝播速度を始めとする数多くの優れた特性を供えたダイヤモンドが注目され、多くの分野で実用化されている。例えば、ダイヤモンド被覆したスローアウェイチップ、ドリル、マイクロドリル、エンドミル等のダイヤモンド被覆切削工具は、AlやCu又はこれらの合金等を高

速で切削でき、被削材の仕上げ面が極めて良好である。又、耐摩工具のひとつであるダイヤモンド被覆したボンディングツールにより、半導体装置のワイヤボンディングが高い寸法精度で長時間実施出来るようになってきている。

これらダイヤモンド被覆硬質材料のダイヤモンド被覆層を形成する方法としては、マイクロ波プラズマCVD法、RFプラズマCVD法、EACVD法、誘磁場マイクロ波プラズマCVD法、RF熱プラズマCVD法、DCプラズマCVD法、DCプラズマジェットCVD法、熱フィラメントCVD法、燃焼法など数多くの方法が知られている。又、PVD法によればダイヤモンド状カーボンを主に形成することが出来る。

ところが、ダイヤモンド被覆硬質材料の多くは基材とダイヤモンド被覆層の密着強度が不足しているため、層剥離により寿命に至る場合が多い。この原因として、次の3つが考えられる：

①ダイヤモンドと基材の熱膨張係数が大きく異なるため、ダイヤモンド被覆層中に残留応力が発生

(3)

より基材表面に傷つけ処理を行って0.2～10 μm程度の凹凸を付け、ダイヤモンドの核発生密度を向上させる方法。

しかし、上記したいずれの方法によっても、切削工具や耐摩工具として充分な密着強度を備えたダイヤモンド被覆硬質材料を得ることが困難であった。

(発明が解決しようとする課題)

本発明はかかる従来の事情に鑑み、熱膨張係数がダイヤモンドに近い $Si_1N_x$ を主成分とする焼結体を基材とし、その表面に密着強度に優れたダイヤモンド被覆層を形成することを目的とする。

(課題を解決するための手段)

上記目的を達成するため、本発明にあつては、窒化ケイ素を主成分とする焼結体からなる基材の表面にダイヤモンド又はダイヤモンド状カーボンの被覆層を形成するダイヤモンド被覆硬質材料の製造方法において、前記基材の表面を5重量%以上のフッ酸又はフッ硝酸の水溶液、10重量%以上の前記酸以外の酸又はアルカリの水溶液、若し

(5)

している。

②炭素の拡散が容易なFeやCo等の金属元素を含む超硬合金が基材である場合、これら金属元素上に密着強度を低下させるグラファイトが優先的に生成する。

③ダイヤモンドが極めて安定なため、基材との接合が密着強度の低い分子間引力による。

これに対して、ダイヤモンド被覆層の密着強度を改善向上させるため、以下のような試みが従来から行われている：

前記①の原因に対しては、特開昭61-291493号公報に記載の如く、ダイヤモンドと近似する熱膨張係数を持つ窒化ケイ素( $Si_1N_x$ )又は炭化ケイ素( $SiC$ )を主成分とする焼結体を基材として用いる方法。

前記②の原因に対しては、特開平1-201475号公報に記載の如く、超硬合金表面を酸溶液でエッチングしてFeやCo等の金属元素を除去する方法。

前記③の原因に対しては、特開昭61-124573号公報に記載の如く、ダイヤモンド砥粒又は砥石に

(4)

くは溶融水酸化ナトリウムに浸漬若しくは接触させた後、該表面に前記被覆層を形成することを特徴とする。

(作用)

従来から、 $Si_1N_x$ を主成分とする焼結体( $Si_1N_x$ 基焼結体)は、一般に酸やアルカリによつてエッチングされないことが特徴とされていた。

然るに本発明者等の研究によれば、 $Si_1N_x$ 粉末の焼結性を改善するために $Al_2O_3$ 、 $Y_2O_3$ 、 $MgO$ 、 $AlN$ 、 $SiO_2$ 等の焼結助剤を添加して焼結した $Si_1N_x$ 基焼結体は、強酸や強アルカリによつて僅かながら腐食され、表面に微小な凹凸が形成されることが判った。これは、表面の粒界及び粒界近傍のガラス質が優先的に腐食され、 $Si_1N_x$ の柱状結晶が残るためと考えられる。しかも、この腐食は表面の一定深さに止まり深い亀裂や溝状になることがないので、 $Si_1N_x$ 基焼結体が腐食によつて基材としての強度を低下させることはなかつた。

$Si_1N_x$ 基焼結体の表面を上記の如く腐食する為には、酸の水溶液としては5重量%以上のフッ酸

(6)

又はフッ硝酸の水溶液、あるいはフッ酸又はフッ硝酸以外の酸、例えば塩酸、硫酸、硝酸、リン酸等の10重量%以上の水溶液を用いる。又、例えば水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム等のアルカリの水溶液の場合も10重量%以上の水溶液を用いる。これら酸又はアルカリの水溶液が上記濃度未満の場合には、 $Si_3N_4$ 基焼結体を長期間浸漬しても表面状態が変化しない。

特に、熔融水酸化ナトリウムに $Si_3N_4$ 基焼結体を接触させると、 $Si_3N_4$ も一部腐食されて表面粗さ $R_{max}$ が10  $\mu m$ 又はそれ以上となるので、ダイヤモンド被覆層の密着強度向上に大きく寄与することが判った。

又、上記焼結体を、酸の水溶液と、アルカリの水溶液又は熔融水酸化ナトリウムとに順番に浸漬又は接触させれば、更に良好な被覆層の密着強度が得られることが判った。これは、酸により優先的に腐食されるものと、アルカリにより優先的に腐食されるものとがあるためと考えられる。

上記の如く本発明方法により表面を腐食した $Si_3N_4$

(7)

ローアウエイチップに加工した。尚、刃先処理の処理角度は $25^\circ$ 、処理量は0.1 mmとした。

得られた複数のチップを、下表に示す前処理液に浸漬又は接触させた。前処理条件は、酸又はアルカリの水溶液には50℃で10分間浸漬し、熔融NaOHの場合は固体NaOHを600℃で加熱熔融したものに2分間接触させた。前処理後、被覆層形成初期におけるダイヤモンド核の発生密度を向上させるため、3  $\mu m$ 以下のダイヤモンドペーストでチップ全面を10分間傷付け処理した。

次に、各チップを2.45 GHzの $\mu$ 波プラズマCVD装置にセットし、1000℃に加熱し、全圧100 torrとした $H_2$ -1.5% $CH_4$ の混合プラズマ中に4~100時間保持して、チップの上面全体、逃げ面の切れ刃近傍及びNL面にダイヤモンド被覆層を形成することにより、本発明チップの試料1~12を作製した。

比較のため、上記と同一組成の $Si_3N_4$ 基焼結体からなる同一形状のローアウエイチップで、上下面及び逃げ面ともに研削した比較チップの試料

(9)

$N_4$ 基焼結体を基材とすれば、表面に $Si_3N_4$ の柱状晶が存在し且つ微細な凹凸が形成されているので、基材へのダイヤモンド被覆層の密着強度が従来に比べて飛躍的に向上する。しかも、上記腐食によりガラス質が除かれ表面での $Si_3N_4$ の面積率が増加するので、基材表面の熱膨張係数が一層ダイヤモンドに近付くことになり、熱残留応力の発生が小さくなるから、この点からもダイヤモンド被覆層の密着強度が向上する。

尚、ダイヤモンド被覆層に関しては、層厚が0.1  $\mu m$ 未満では被覆層による耐摩耗性などの諸性質の向上が認められず、又層厚200  $\mu m$ を超える被覆層を形成しても大きな性能の向上がもはや認められないので、0.1~200  $\mu m$ の層厚が好ましい。

(実施例)

組成が $Si_3N_4$ -4wt% $Al_2O_3$ -4wt% $ZrO_2$ -3wt% $Y_2O_3$ の $Si_3N_4$ 基焼結体を、JISで定められたSPGN120308の形状で、刃先処理として一般に行われているネガランド(以下N.Lと呼ぶ)を施したス

(8)

1、並びにこれに更にダイヤモンドペーストでチップ全面を30分間傷付け処理した後、上記と同様にダイヤモンド被覆層を形成した比較チップの試料2を準備した。

尚、形成したダイヤモンド被覆層については、ラマン分光分析法によつてダイヤモンドの特徴である $1333\text{ cm}^{-1}$ のピークを確認した。

得られた各チップについて、

被削材 : Al-14wt%Si合金の溝入り材

切削速度 : 500 m/min

送り : 0.2 mm/rev

切り込み : 1.0 mm

切削時間 : 30分

の条件での乾式連続切削試験と、並びに

被削材 : Al-17wt%Si合金の丸棒材

切削速度 : 200 m/min

送り : 0.4 mm/rev

切り込み : 1.0 mm

切削時間 : 5分

の条件での乾式連続切削試験を行い、切れ刃10

(10)

個の平均逃げ面摩耗量、及びダイヤモンド被覆層の剥離発生切れ刃数を測定した。

結果を下表に併せて示した。

| 試料 | 前処理液<br>( )内は重量%  | 被覆層厚<br>( $\mu$ m) | 断続切削試験結果         |                       | 連続切削試験結果         |                       |
|----|---|--------------------|------------------|-----------------------|------------------|-----------------------|
|    |   |                    | 逃げ面平均<br>摩耗量(mm) | 被覆層剥離発生切れ刃数<br>試験切れ刃数 | 逃げ面平均<br>摩耗量(mm) | 被覆層剥離発生切れ刃数<br>試験切れ刃数 |
| 1  | KOH (40)  | 8.0                | 0.05             | 0/10                  | 0.09             | 1/10                  |
| 2  | KOH (40)  | 6.5                | 0.06             | 0/10                  | 0.07             | 1/10                  |
| 3  | 溶融NaOH (50)   | 6.3                | 0.03             | 0/10                  | 0.05             | 1/10                  |
| 4  | Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (35)                    | 10.0               | 0.07             | 0/10                  | 0.06             | 0/10                  |
| 5  | HNO <sub>3</sub> (35)                                   | 8.5                | 0.10             | 1/10                  | 0.10             | 2/10                  |
| 6  | H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (85)                     | 5.5                | 0.08             | 0/10                  | 0.09             | 1/10                  |
| 7  | HCl (50)  | 11.5               | 0.07             | 0/10                  | 0.08             | 1/10                  |
| 8  | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (90)                     | 7.0                | 0.06             | 0/10                  | 0.08             | 1/10                  |
| 9  | フッ酸 (5)   | 6.8                | 0.03             | 0/10                  | 0.04             | 0/10                  |
| 10 | フッ硝酸 (10)   | 12.0               | 0.02             | 0/10                  | 0.03             | 0/10                  |
| 11 | 一次: 溶融NaOH (50)<br>二次: HCl (50)                         | 9.7                | 0.03             | 0/10                  | 0.04             | 0/10                  |
| 12 | 一次: H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (85)<br>二次: KOH (40) | 8.8                | 0.04             | 0/10                  | 0.06             | 0/10                  |
| 1  | なし  | -                  | 0.49             |                       | 0.56             |                       |
| 2  | なし  | 8.5                | 0.40             | 9/10                  | 0.48             | 9/10                  |

01

02

上記の結果から、本発明チップはいずれも従来例である比較チップより優れた耐摩耗性と耐剥離性を備えること、特にフッ酸やフッ硝酸並びに溶融NaOHで処理した本発明チップは他よりも優れていることが判る。

(発明の効果)

本発明によれば、熱膨張係数がダイヤモンドに近いSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>基焼結体を基材とし、簡単な前処理によつて基材表面に密着強度に優れたダイヤモンド被覆層を形成することが出来る。

従つて、本発明によるダイヤモンド被覆硬質材料は、切削工具としてAl-Si系合金の重切削においても良好な耐摩耗性を示し、長期間の使用が可能となるほか、耐摩工具としてもダイヤモンド被覆層が剥離しにくく長期間安定して使用出来る。

出 願 人 住友電気工業株式会社

代 理 人 弁理士 中 村 勝

同 山 本 正

03